日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

01.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2004年 6月 4日

1 9 AUG 2004

PCT

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-167719

WiPO

[ST. 10/C]:

[JP2004-167719]

出 願 人
Applicant(s):

富士電機画像デバイス株式会社

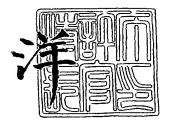


PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月 6日

16



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】特許願(整理番号】の3P02255(あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】G03G 5/05

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富士電機アドバンストテ

クノロジー株式会社内

【氏名】 関根 伸行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市長坂二丁目2番1号 富士電機アドバンストテ

クノロジー株式会社内

【氏名】 黒田 昌美

【発明者】

【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目18番1号 富士電機画像デバイス株式

会社内

【氏名】 大倉 健一

【発明者】

【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目18番1号 富士電機画像デバイス株式

会社内

【氏名】 竹嶋 基浩

【発明者】

【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目18番1号 富士電機画像デバイス株式

会社内

【氏名】 面川 真一

【特許出願人】

【識別番号】 399045008

【氏名又は名称】 富士電機画像デバイス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096714

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100096161

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 敬子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-187541 【出願日】 平成15年 6月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026516 【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9908305



【書類名】特許請求の範囲 【請求項1】 下記一般式(I)、

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & R^3 \\
O \longrightarrow & X \\
R^2 & R^4 & X \\
(R^6)_n
\end{array} (I)$$

(式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 $1\sim 1$ 2のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^5 は、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^6 は、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 $1\sim 6$ のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表し、Xは、硫黄原子または酸素原子を表し、 R^5 は同一であっても異なっていてもよく、 R^5 は、 R^5 は同一であっても異なっていてもよく、 R^5 は、 R^5 は、 R^5 は、 R^5 は同一であっても異なっていてもよく、 R^5 は、 R^5 は、 R^5 は同一であっても異なっていてもよく、 R^5 は、 R^5 は、R



【曹類名】明細書

【発明の名称】キノン系化合物

【技術分野】

[0001]

本発明はキノン系化合物に関し、詳しくは、電子写真用感光体(以下、単に「感光体」とも称する)や有機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイス等における電子輸送物質として有用な新規キノン系化合物に関する。

【背景技術】

[0002]

近年、有機化合物を用いた電子デバイスの1つとして、有機光導電材料を用いたいわゆる有機感光体が、無公害、低コスト、材料選択の自由度より感光体特性を様々に設計できるなどの観点から、数多く提案され実用化されている。

[0003]

有機感光体の感光層は、主として有機光導電材料を樹脂中に分散させた層からなり、電荷発生物質を樹脂中に分散させた層(電荷発生層)と電荷輸送物質を樹脂中に分散させた層(電荷輸送層)とを積層させた積層型構造や、電荷発生物質と電荷輸送物質とを併せて樹脂中に分散させた単一の層からなる単層型構造などが数多く提案されている。

[0004]

中でも、感光層として、電荷発生層の上に電荷輸送層を積層させた機能分離積層型の感光体は、感光体特性や耐久性に優れるため、広く実用化されている。この機能分離積層型感光体に設けられている電荷輸送層には、通常、電荷輸送物質として正孔輸送物質が用いられるため、この感光体は負帯電プロセスで作動する電子写真装置に使用される。しかし、負帯電プロセスに使用される負極性コロナ放電は、正極性のそれに比して不安定であって、かつ、発生オゾン量が多いため、感光体への悪影響や、使用環境への悪影響が問題となっている。これらの問題点を解決するためには、正帯電プロセスで使用できる有機感光体が有効である。

[0005]

ところで、前述のような耐久性に優れた感光体を正帯電プロセス用でかつ高感度にするためには、電子輸送機能に優れた物質を用いる必要がある。このような物質やそれを用いた感光体は、これまでにも数多く提案されてきている。例えば、特許文献1~特許文献14、非特許文献1~非特許文献4等において、数多くの電子輸送物質やこれを用いた電子写真用感光体が提案、記載され、注目を浴びるようになってきている。また、単層型感光層中に、例えば、特許文献15~特許文献19等に記載されているような正孔輸送物質および電子輸送物質を組み合わせて用いた感光体が高感度であるとして着目され、一部実用化されている。

[0006]

また、本発明者らも、より優れた特性を有する感光体を目指して、電子輸送機能を有する物質を含有する感光体を種々提案している(例えば、特許文献20~特許文献24等に記載)。

[0007]

また、最近、ディスプレー等への応用が期待されている、有機光導電物質を用いた発光 デバイスとして有機ELがあるが、この有機ELについても、有機材料の改良に関し数多 くの提案がなされており、一部実用化されている。

[0008]

有機ELの最も簡単な構造は、有機化合物である発光材料を含む発光層を電極により挟んだ構造であり、電極に電流を流すことにより発光層中に電極から電子と正孔が注入されて、発光層中で励起子が形成され、再結合が起こって発光が生ずる。また、電極から注入された電子や正孔を効率よく発光層に注入させることなどを目的として、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層等の機能層を発光層と共に積層した構造も提案されており、これらのうち電子輸送層や電子注入層には、電子輸送機能を有する有機化合物が用



いられている(非特許文献5等を参照)。

【特許文献1】特開平1-206349号公報

【特許文献2】特開平4-360148号公報

【特許文献3】特開平3-290666号公報

【特許文献4】特開平5-92936号公報

【特許文献5】特開平9-151157号公報、

【特許文献6】特開平5-279582号公報

【特許文献7】特開平7-179775号公報

【特許文献8】特開平10-73937号公報

【特許文献9】特開平4-338760号公報

【特許文献10】特開平1-230054号公報

【特許文献11】特開平8-278643号公報

【特許文献12】特開平9-190002号公報

【特許文献13】特開平9-190003号公報

【特許文献14】特開2001-222122号公報

【特許文献15】特開平5-150481号公報

【特許文献16】特開平6-130688号公報

【特許文献17】特開平9-281728号公報

【特許文献18】特開平9-281729号公報

【特許文献19】特開平10-239874号公報

【特許文献20】特開2000-75520号公報

【特許文献21】特開2000-199979号公報

【特許文献22】特開2000-143607号公報

【特許文献23】特開2001-142239号公報

【特許文献24】特開2002-278112号公報

【非特許文献1】電子写真学会誌Vo1.30,p266~273(1991)

【非特許文献2】Pan-Pacific Imaging Conference /Japan Hardcopy'98 July 15~17, 1998 JA HALL, Tokyo, Japan 予稿集p207~210

【非特許文献3】 Japan Hardcopy'97 論文集1997年7月9日、10日、11日 JAホール (東京・大手町) p21~24

【非特許文献4】 Japan Hardcopy'92 論文集1992年7月6日、7日、8日 JAホール (東京・大手町) p173~176

【非特許文献 5】応用物理 第70巻 第12号 (2001) p1419~1425 「高効率有機EL材料の開発動向(大森)」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

しかしながら、電子輸送機能を有する物質として既知であるジフェノキノン化合物やスチルベンキノン化合物は、電子写真用感光体に用いるには、感度や残留電位といった電気特性が十分満足できるものではなかった。そのため、より優れた電気特性を有する電子輸送物質が望まれていた。また、有機EL用途においても、従来よりも更に高輝度で、かつ、発光効率を向上することのできる高性能の電子輸送物質が求められていた。

[0010]

そこで本発明の目的は、電子写真用感光体や有機EL用途に有用な電子輸送機能に優れた化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0011]

上記課題を解決するために、本発明のキノン系化合物は、下記一般式(I)、



$$\begin{array}{c}
R^{1} \\
R^{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{2} \\
R^{4}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
X \\
X^{3} \\
(R^{6})_{n}
\end{array}$$
(I)

(式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、同一または異なって、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 $1\sim 1$ 2のアルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^5 は、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表し、 R^6 は、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 $1\sim 6$ のアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表し、X は、硫黄原子または酸素原子を表し、1 は $0\sim 3$ の整数を表し、1 が2 または3 の場合には、少なくとも1 2 つある 1 は同一であっても異なっていてもよく、互いに結合して置換基を有してもよい環または縮合環を形成していてもよく、置換基は、ハロゲン原子、炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基、ニトロ基、アリール基または複素環基を表す)で表される構造を有することを特徴とするものである。

【発明の効果】

[0012]

本発明によれば、電子輸送性に優れた化合物を得ることができ、この化合物を電子写真 用感光体や有機ELなどの有機化合物を用いた電子デバイスに用いることにより、電気特 性や発光効率等の特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

以下、本発明の具体的な実施の形態につき詳細に説明する。

本発明のキノン系化合物は、例えば、下記反応式(1)、(2)に従い合成することができる。即ち、まず、下記反応式(1)に示すように、構造式(B')で示される化合物から構造式(B)で示される化合物を合成する。次いで、下記反応式(2)に示すように、構造式(A)で示される化合物と、この構造式(B)で示される化合物とを、適当な有機金属試薬(例えば、マグネシウムなど)で反応させ、その後、保護基(TMS:トリメチルシリル基)を取り去ることにより、構造式(C)で示される化合物を合成する。さらに、これと構造式(D)で示される化合物との脱水縮合後、適当な触媒(例えば、二酸化鉛(PbO2)など)で酸化することにより、一般式(I)で示される化合物を合成することができる。

なお、下記反応式 (2) 中の「TBAF」はフッ化テトラブチルアンモニウムを表す。



反応式(1)

$$CI \xrightarrow{(R^6)_n} CH_3ONHCH_3 Pyridine Py$$

反応式(2)

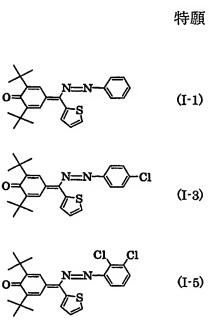
TMSO—Br
$$\stackrel{i) \text{ Mg}}{=}$$
 $\stackrel{i) \text{ Mg}}{=}$ $\stackrel{i) \text{ Mg}}{=}$ $\stackrel{i) \text{ Mg}}{=}$ $\stackrel{ii) \text{ CH}_3 (R^6)_n}{=}$ $\stackrel{R^1}{=}$ $\stackrel{R^3}{=}$ $\stackrel{R^4}{=}$ $\stackrel{R$

[0014]

前記一般式(I)で示される化合物の具体例を以下に示すが、本発明においては、これらの化合物に限定されるものではない。なお、下記の具体例中の置換基

は、tーブチル基を表す。

[0015]



$$O \longrightarrow N = N - C_1$$

$$C_1 \longrightarrow C_1$$

$$C_1 \longrightarrow C_1$$

$$C_1 \longrightarrow C_1$$

$$O = N = N - Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ \hline \\ & & \\ \hline \\ & & \\ \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \hline \\ Cl \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \hline \\ \end{array} \begin{array}{c} (I-11) \end{array}$$

$$0 = \sum_{N=N-N-1}^{N=N-1} C_1$$
 (I-4)

$$O = \begin{array}{c} CI \\ N=N \\ \end{array}$$
 (I-6)

$$O \longrightarrow N \longrightarrow N$$

$$N \longrightarrow N$$

$$S \quad C1$$

$$(1-8)$$

$$0 \xrightarrow{N=N-Cl} Cl$$

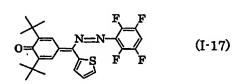
$$Cl$$

$$(I-10)$$

$$0 \longrightarrow N \longrightarrow F$$

$$N = N \longrightarrow F$$

$$(I-16)$$



$$0 \xrightarrow{\text{H}_3\text{C}} \text{(I-19)}$$

$$0 \xrightarrow{\text{H}_3\text{CO}} \text{N=N-}$$
 (I-22)

$$0_2N$$

$$N=N$$

$$S$$

$$(I-24)$$

$$0 \longrightarrow N \longrightarrow NO_2$$

$$(I-25)$$

$$0 \longrightarrow N = N - NO_2$$

$$S \qquad (I-26)$$

$$\begin{array}{c|c} O_2N \\ \hline \\ N=N-NO_2 \\ \hline \\ S \end{array} \qquad (I-27)$$

$$0 \longrightarrow N = N - CF_3$$

$$(I \cdot 28)$$

$$0 \longrightarrow N = N -$$

$$(I-29)$$

$$0 \longrightarrow N = N - C \longrightarrow (I-30)$$

$$0 \longrightarrow N \longrightarrow N \qquad (I-32)$$

$$C_1$$

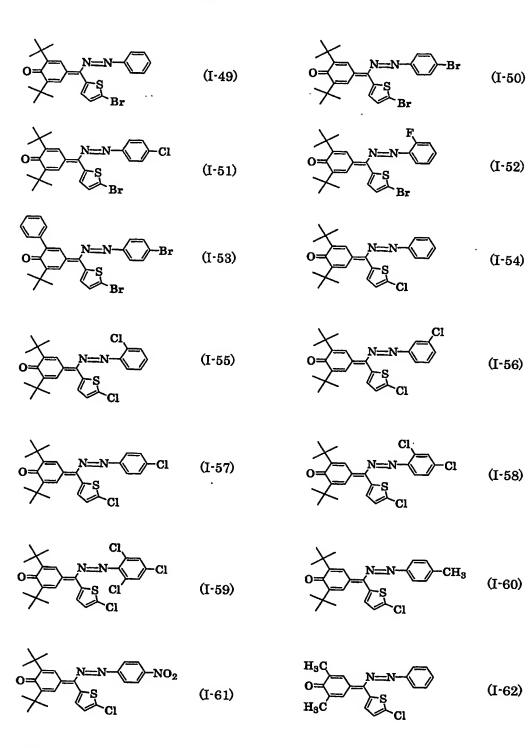
[0017]

(I-47)

[0018]

(I-48)

8/



(I-63)

[0019]

(I-64)

[0020]

$$0 \longrightarrow N=N-\longrightarrow Br$$

$$0 \longrightarrow N=N-\longrightarrow P$$

$$N=N-\longrightarrow F$$

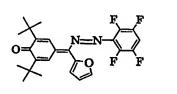
$$(I-93)$$

$$0 \longrightarrow N=N-\longrightarrow P$$

$$V \longrightarrow N=N-\longrightarrow P$$

(I-95)

[0021]



(I-97)

(I-98)

(I-99)

(I·100)

$$0 \xrightarrow{\text{H}_8\text{CO}} \text{(I-102)}$$

O N=N-OCH₃

(I-103)

$$O_2N$$

$$O_2N$$

$$O_3$$

$$O_4$$

$$O_2$$

$$O_3$$

$$O_4$$

$$O_$$

 $0 \xrightarrow{N=N} \stackrel{NO_2}{\longrightarrow} (I-105)$

 $0 \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow NO_2$ (I-106)

$$O_2N \longrightarrow NO_2$$

$$O \longrightarrow N=N-NO_2$$

$$O \longrightarrow NO_2$$

$$O \longrightarrow NO_2$$

$$O \longrightarrow NO_2$$

 $O \longrightarrow N \longrightarrow CF_3 \qquad (I-108)$

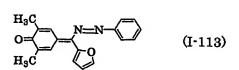
$$0 \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow (I-109)$$

N=N-(I-110)

$$0 \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow (I-111)$$

 $0 \longrightarrow N \longrightarrow N \qquad (I-112)$

[0022]



$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_3C \\ O \\ \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} N = N \\ \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} CI \\ \end{array} \tag{I-115}$$

$$\begin{array}{c} H_8C \\ O \\ \downarrow \\ H_9C \end{array} \begin{array}{c} N=N- \\ \downarrow \\ O \\ \end{array} \hspace{1cm} (I-116)$$

$$\begin{array}{c|c} H_3C & Cl \\ O & N=N \\ \hline O & Cl \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{O} \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \\ \text{O} \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{(I-118)} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_3C \\ O \\ \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} N = N \\ \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} B_{\mathbf{r}} \\ \\ (I-119) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_3C \\ O \\ \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} N=N- \\ \\ O \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array} (I-120)$$

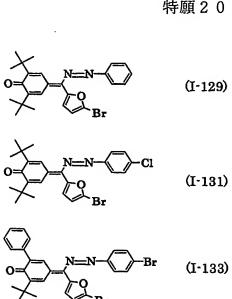
$$0 \longrightarrow N=N- \bigcirc -CF_3$$

$$(I-124)$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} CI \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} CI \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} CI \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} CI \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} CI \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c}$$

$$\begin{array}{c} H_3C \\ O \\ \hline \\ H_3C \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline \\ O \\ \hline \\ CI \\ \end{array} \begin{array}{c} (I-128) \\ \end{array}$$

[0023]



$$\begin{array}{c|c}
Cl \\
N=N-\\
\end{array}$$
(I-135)

$$0 \longrightarrow N = N \longrightarrow Cl \qquad (I-137)$$

$$O \longrightarrow V \longrightarrow CI$$

$$O \longrightarrow CI$$

$$0 \longrightarrow N \longrightarrow NO_2$$

$$O \longrightarrow O$$

$$C1$$

$$(I-141)$$

[0024]

$$0 \longrightarrow N=N-$$

$$N=N-$$

$$B_{\mathbf{r}}$$

$$(I-132)$$

$$0 \longrightarrow N=N-$$

$$C_1$$

$$(I-134)$$

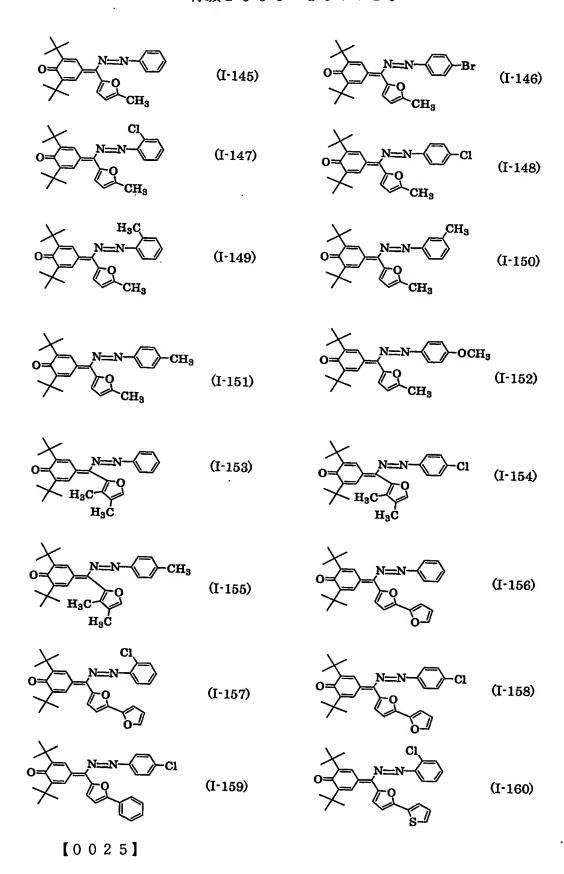
$$O = \begin{array}{c} C_1 \\ O \\ C_1 \end{array} \qquad (I-136)$$

$$0 \longrightarrow \begin{array}{c} Cl \\ N=N- \\ Cl \\ Cl \end{array} \qquad (I-138)$$

$$\begin{array}{c}
H_3C \\
O \\
H_3C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
N=N-\\
O \\
CI
\end{array}$$
(I-142)

$$\begin{array}{c} H_3C \\ O \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} N = N - Cl \\ Cl \end{array} \qquad (I-144)$$











$$\begin{array}{c|c}
 & Cl \\
 & Cl \\
 & Cl \\
 & Cl \\
 & (I-251)
\end{array}$$

[0031]

$$O \longrightarrow \begin{array}{c} Cl \\ N=N- \\ O \\ \end{array}$$
 (I-242)

$$0 \longrightarrow N = N - C1$$

$$(I-244)$$

$$0 \longrightarrow N = N - C1$$

$$0 \longrightarrow C1$$

$$O = \begin{cases} CI \\ N=N \end{cases}$$
 (I-248)

$$\begin{array}{c}
\text{Br} \\
\text{N=N}
\end{array}$$
(I-252)

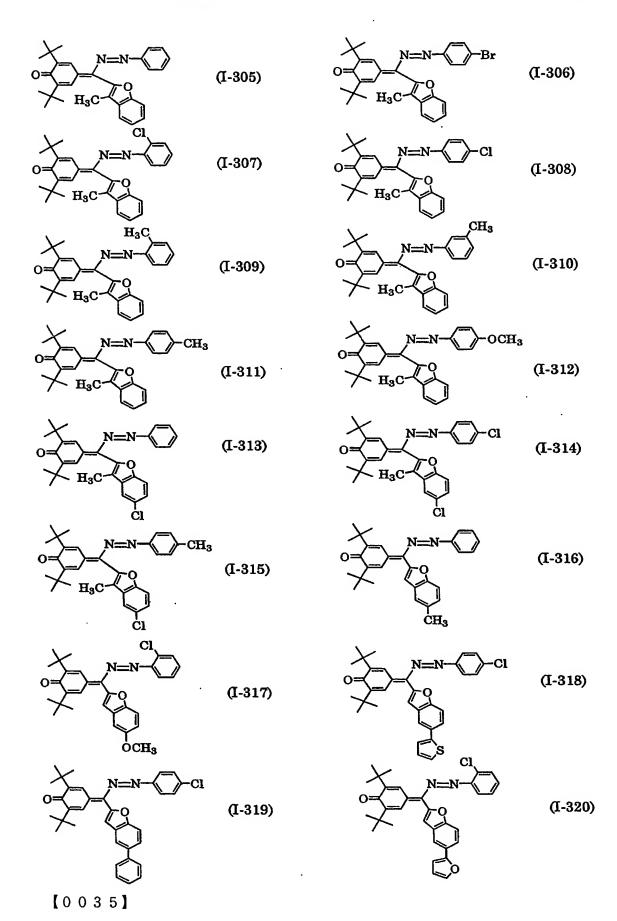
$$O = \bigvee_{N=N-1}^{F} (I-254)$$

$$O \longrightarrow N = N - F$$

$$O \longrightarrow O$$

$$(I-256)$$





$$\begin{array}{c}
\text{Cl} \\
\text{N=N-} \\
\text{Cl}
\end{array}$$
(I-327)

$$0 \longrightarrow N = N - Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$\begin{array}{c|c}
Cl \\
N=N-Cl \\
S Cl \\
(I-331)
\end{array}$$

[0036]

$$\begin{array}{c}
Cl \\
N=N-\\
S
\end{array}$$
(I-322)

$$0 \longrightarrow N = N - Cl$$

$$S \longrightarrow (I-324)$$

$$O \longrightarrow N = N - Cl$$

$$O \longrightarrow S$$

$$(I-326)$$

$$O \longrightarrow N = N$$

$$S \quad Cl \qquad (I-328)$$

$$O \longrightarrow N = N - Cl$$

$$Cl$$

$$Cl$$

$$(I-330)$$

$$0 \longrightarrow \begin{array}{c} F \\ N=N-\\ S \end{array} \qquad \text{(I-336)}$$

$$O = \begin{array}{c} N = N - \\ S = Br \end{array}$$
 (I-373)

$$O = \begin{array}{c} CI \\ N=N \end{array}$$

$$CI$$

$$CI$$

$$CI$$

$$CI$$

$$CI$$

$$CI$$

$$0 \longrightarrow N = N - CI$$

$$S = CI$$

$$(I-377)$$

$$\begin{array}{c} Cl \\ N=N \\ Cl \\ Cl \end{array} \qquad (I-379)$$

$$\begin{array}{c}
N=N-\\
N-NO_2\\
S\\
CI
\end{array}$$
(I-381)

$$H_3C$$
 O
 S
 CI
 CI
 CI
 CI
 CI

[0039]

$$0 \longrightarrow Br$$

$$S \longrightarrow Br$$

$$(I-370)$$

$$0 \longrightarrow \begin{array}{c} F \\ S \\ Br \end{array} \qquad (I-372)$$

$$0 \longrightarrow S \qquad (I-374)$$

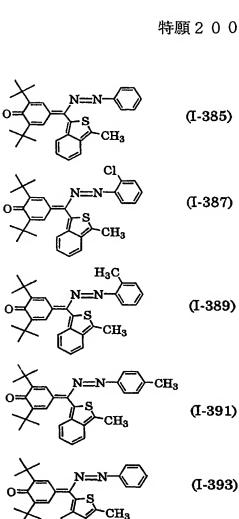
$$O \longrightarrow S \qquad (I-376)$$

$$\begin{array}{c}
\text{CI} \\
\text{N=N-CI} \\
\text{S} \\
\text{CI}
\end{array}$$
(I-378)

$$O \longrightarrow \begin{array}{c} N = N - CH_3 \\ S \\ Cl \end{array} \qquad (I-380)$$

$$H_3C$$
 $N=N O$
 H_3C
 Cl
 $(I-382)$

$$H_3C$$
 O
 S
 Cl
 $(I-384)$



$$\begin{array}{c}
N=N-\\
\text{CI}
\end{array}$$
(I-393)

$$O \longrightarrow N = N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$(I-395)$$

$$\begin{array}{c}
N=N-\longrightarrow B_{\mathbf{r}} \\
S \\
CH_{3}
\end{array}$$
(I-386)

$$O \longrightarrow N = N - CI$$

$$CH_3$$

$$(I-388)$$

$$O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ N=N \longrightarrow \\ CH_3 \end{array} \qquad (I-390)$$

$$O \longrightarrow N = N - CH_3$$
 CH_3
 $(I-392)$

$$N=N-Cl$$
 (I-394)

$$\begin{array}{c}
\text{CI} \\
\text{N=N-}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{(I-400)}
\end{array}$$

[0041]

[0042]

出証特2004-3070107

[0044]

前記一般式(I)で示される本発明のキノン系化合物は、優れた電子輸送性を有することから、いわゆる電子輸送物質として有用であり、特に、電子写真用感光体の感光層材料



、および、有機ELの電子輸送層等の機能層材料として好適に用いることができるものである。

【実施例】

[0045]

以下に、本発明を実施例に基づき説明する。

<u>合成実施例1:前記具体例(I-3)</u>の化合物の合成

下記反応式(1-1)、(2-1)に従い、前記具体例(I-3)の化合物を合成した。

反応式(1-1)

反応式(2-1)

[0046]

(1) 2-テノイルクロリド(上記構造式(B'-1))100 mm o 1(14.7g)、N, O-ジメチルヒドロキシアミン塩酸塩110 mm o 1(10.7g)のジクロロメタン溶液に、室温、窒素雰囲気下で、ピリジン230 mm o 1(18.2g)を加えて2時間攪拌した。その後、塩酸水へ注いで、ジクロロメタンで抽出し濃縮することにより、粗生成物として、収量14.8g(86.7%)でN-メトキシ-N-メチルチオフェンカルボキサミド(上記構造式(B-1))を得た。

[0047]

(2)次に、上記構造式 (B-1)で示される化合物 $30\,\mathrm{mmol}$ (5. $1\,\mathrm{g}$)のテトラヒドロフラン (THF)溶液に、マグネシウム $78\,\mathrm{mmol}$ (1. $9\,\mathrm{g}$)と、4-プロモー2, 6-ジーt-ブチルー1ー (トリメチルシロキシ)ベンゼン (A-1) $60\,\mathrm{mmol}$ 1 (21. $4\,\mathrm{g}$)のTHF溶液より調製した $G\,\mathrm{rig}$ nard試薬を滴下して、室温で 3時間攪拌した。その後、少量の $1\,\mathrm{N}$ 塩酸水溶液を加えて反応を終了した。さらに、 $1.0\,\mathrm{M}$ フッ化テトラブチルアンモニウム THF溶液 (TBAF) $60\,\mathrm{mmol}$ ($60\,\mathrm{ml}$)を加えて攪拌後、塩酸水へ注いで、ジクロロメタンで抽出し濃縮することにより、粗生成物として収量 $6.5\,\mathrm{g}$ ($68.1\,\mathrm{mmol}$)で構造式 (C-1)で示される化合物を得た。

[0048]

(3) さらに、上記構造式 (C-1) で示される化合物 15 mm o 1 (4.7 g)、4-出証特 2004-3070107



クロロフェニルヒドラジン塩酸塩(上記構造式(D-1))30mmol(5.4g)を ピリジンに溶解して、加熱還流した。反応液を塩酸水に注いで、ジクロロメタンで抽出し 濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、粗生成物を得た。

[0049]

(4) 上記粗生成物のクロロホルム溶液に、室温で、二酸化鉛(PbO_2) 20mmol(4.8g) を加えて攪拌した。残渣をろ別後、反応液を濃縮して得られた固形分をヘキサンで再結晶することにより、前記構造式 (I-3) で表される化合物を得た。収量 3.4g (収率 51.4%)、MSm/z438 (M+) であった。なお、全収率は 30.3%であった。この具体例 (I-3) の化合物の IR スペクトルを図 1 に、 ^1H-NMR スペクトルを図 2 に、夫々示す。

[0050]

合成実施例2:前記具体例(I-83)の化合物の合成

下記反応式 (1-2)、(2-2) に従い、前記具体例 (I-83) の化合物を合成した。

反応式 (1-2)

$$\begin{array}{c|c}
CH_3NHOCH_3 & O \\
\hline
Pyridine & H_3CO-N O \\
\hline
CH_3
\end{array}$$
(B'-2)
$$\begin{array}{c|c}
(B-2) & (B-2)
\end{array}$$

反応式 (2-2)

[0051]

[0052]

合成実施例3:前記具体例(I-163)の化合物の合成

下記反応式 (1-3)、(2-3) に従い、前記具体例 (I-163) の化合物を合成した。

反応式 (1-3)

反応式 (2-3)

[0053]

上記反応式に示すように、上記合成実施例 1 の 2 ーテノイルクロリド (前記構造式 (B'-1)) をベンゾ [b] チオフェンー 2 ーカルボン酸クロリド (上記構造式 (B'-3)) に代えた以外は合成実施例 1 と同様の操作を行って、前記構造式 (I-1 6 3) で表される化合物を得た。収率 5 . 0 g (全収率 4 1 . 2 %)、MS m/z 4 8 8 (M+) であった。この具体例 (I-1 6 3) の化合物の I R スペクトルを図 5 に、 1 H 1 N M R スペクトルを図 6 に、夫々示す。

[0054]

<u>合成実施例4:前記具体例(I-217)の化合物の合成</u>

下記反応式 (1-4)、 (2-4) に従い、前記具体例 (I-217) の化合物を合成した。

反応式 (1-4)

反応式 (2-4)

[0055]

上記反応式に示すように、上記合成実施例 1 の 2 ーテノイルクロリド(前記構造式(B' ー 1))を 3 ークロロベンゾ [b] チオフェンー 2 ーカルボン酸クロリド(上記構造式 (B'-4))に代えた以外は合成実施例 1 と同様の操作を行って、前記構造式 (I-217) で表される化合物を得た。収率 4 . 6 g(全収率 2 6 . 3 %)、M S m/z 5 2 2 (M+) であった。この具体例(I-217)の化合物の I R スペクトルを図 7 に、 1 H - N M R スペクトルを図 8 に、夫々示す。

[0056]

合成実施例 5:前記具体例 (I-243) の化合物の合成

下記反応式(1-5)、(2-5)に従い、前記具体例(I-243)の化合物を合成した。

反応式 (1-5)

反応式 (2-5)

[0057]

上記反応式に示すように、上記合成実施例 1 の 2 ーテノイルクロリド(前記構造式(B' ー 1))をベンゾ [b] フランー 2 ーカルボン酸クロリド(上記構造式(B' ー 5))に代えた以外は合成実施例 1 と同様の操作を行って、前記構造式(I ー 2 4 3)で表される化合物を得た。収率 4 . 8 g(全収率 3 2 . 8 %)、M S m / z 4 7 2(M +)であった。この具体例(I ー 2 4 3)の化合物の I R スペクトルを図 9 に、I H ー I N M R スペクトルを図 I 0 に、夫々示す。

[0058]

合成実施例 6:前記具体例 (I-403) の化合物の合成

下記反応式 (1-6)、 (2-6) に従い、前記具体例 (I-403) の化合物を合成した。

反応式 (2-6)

[0059]

[0060]

[0061]

また、ベンゾ [b] フランー 2- カルボン酸クロリド(上記構造式(B'-5))は、下記反応式(3) に従い合成した。 反応式(3)

(B'-5)

[0062]

ベンゾ [b] フランー 2 ーカルボン酸 5 0 mm o 1 (8.1g) に塩化チオニル 7 5 m m o 1 (8.9g) を加えて、N, Nージメチルホルムアミドを 3 滴滴下し、加熱還流した。 2 時間後、過剰の塩化チオニルを留去すると、油状物質として、収量 7.4g (81.9%) にてベンゾ [b] フランー 2 ーカルボン酸クロリド(上記構造式(B' -5))が得られた。なお、ベンゾ [b] フランー 2 ーカルボン酸は、シグマーアルドリッチジャパン(株)等から入手できる。

[0063]

さらに、3, 4-エチレンジオキシチオフェン-2-カルボン酸クロリド(前記構造式 (B'-6))は、下記反応式 (4) に従い合成した。 反応式 (4)

[0064]

(1) 3, 4-xチレンジオキシチオフェン200mmol(28.4g)、N, N, N, N, N-テトラメチルエチレンジアミン220mmol(25.6g)のヘキサン溶液に、水浴中、窒素雰囲気下で、n-BuLi220mmol(138ml)を滴下し、その後室温で0.5時間、さらに0.5時間加熱還流した。反応液を冷却後、ドライアイスへ注ぎ一晩放置した。その後、クロロホルムと10%水酸化ナトリウム水溶液で抽出し、得られた水層を塩酸で酸性とすると、沈殿が析出した。これをろ別することにより、粗生成物として収量21.8g(収率58.5%)で3, <math>4-xチレンジオキシチオフェン-2-カルボン酸を得た。

[0065]

(2) 得られた 3, 4-xチレンジオキシチオフェン-2-カルボン酸 50 mm o1 (9.3 g) に塩化チオニル 75 mm o1 (8.9 g) を加え、N, N-ジメチルホルムアミド 3 滴を滴下し、加熱還流した。 2 時間後、過剰の塩化チオニルを留去すると、油状物質として、収量 7.9 g (77.2%)に 7.9 c (7.2%)に 7.9 g (77.2%)に 7.9% (77.2%)に 7.9

なお、3, 4 - エチレンジオキシチオフェンは、シグマーアルドリッチジャパン (株) 等から入手できる。

[0066]

感光体応用例 1

電気特性評価用としては板状感光体、印字評価用としてはドラム状感光体を、夫々作製した。尚、以下、「部」は重量部を表す。

アルミニウム板($3 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 、厚さ1 mm)およびアルミニウム素管(外径30 mm ϕ 、長さ247.5 mm、厚さ0.75 mm)の外表面上に、夫々以下のように作製した下引き層溶液を浸漬塗布法により塗布し、夫々、100 Com 60分乾燥して溶剤を除去し、膜厚 $0.3 \mu \text{ mom}$ 可引き層を形成した。

[0067]

(下引き層溶液の作製)

a 1) 可溶性ナイロン (アミランCM8000:東レ(株) 製) 3部 (30g) 上記下引き層材料 a 1) をメタノール/塩化メチレン (5 v o 1. / 5 v o 1.) の混合溶剤 9 7部 (970g) と共に撹拌し、溶解させて下引き層溶液を作製した。

[0068]

次に、この下引き層上に、以下のように作製した単層型感光層分散液を、板状のものについては、浸漬塗布法により塗布し、ドラム状のものについては、リングコーティング法により塗布し、夫々、100℃で60分乾燥して溶剤を除去し、膜厚30μmの単層型感

光層を形成し、電子写真感光体を作製した。

[0069]

(単層型感光層分散液の作製)

b1) 電荷発生物質:X型無金属フタロシアニン

(特開2001-228637号公報中の図2参照)

0.2部(0.1g)

b 2) 正孔輸送物質:下記構造式 (HT1-101)

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_2CH
 CH_2CH
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

で示されるスチリル化合物

(特開2001-314969号公報中の(HT1-101)) 8部(4g)

b3) 電子輸送物質:前記式(I-3)で示される化合物 [合成実施例1]

5部(2.5g)

b 4) 酸化防止剤: 3, 5-ジ-tert-4-ヒドロキシトルエン (BHT)

1部(0.5g)

b5)シリコーンオイル(KF-50:信越化学工業(株)製)

0.01部(0.005g)

b 6) バインダー樹脂:ビスフェノール Z型ポリカーボネート樹脂

(パンライトTS2050:帝人化成(株)製)

(特開2000-314969号公報中の(BD1-1)

7部(3.5g)

[0070]

上記感光層材料 b 1) ~ b 6) を、塩化メチレン溶剤 1 0 0 部 (5 0 g) およびステンレスビーズ (3 m m ϕ) 5 0 g と共に、1 0 0 m l のポリ瓶に入れ、ペイントコンディショナーM o d e l 5 4 0 0 (米国:レッドデビル社製) にて、6 0 分間分散処理を行い、その後、S U S ボールを分離し、単層型感光層分散液を作製した。

[0071]

感光体応用例 2

感光体応用例 1 で使用した単層型感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記式 (I-3) で示される化合物 5 部を、電子輸送物質としての前記式 (I-83) [合成実施例 2] で示される化合物 5 部に代えた以外は感光体応用例 1 と同様にして、感光体を作製した。

[0072]

感光体応用例 3

感光体応用例1で使用した単層型感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記式 (I-3)で示される化合物5部を、電子輸送物質としての前記式 (I-163) [合成実施例3]で示される化合物5部に代えた以外は感光体応用例1と同様にして、感光体を作製した。

[0073]

感光体応用例 4

感光体応用例1で使用した単層型感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記式(I-3)で示される化合物5部を、電子輸送物質としての前記式(I-217)[合成実施例4]で示される化合物5部に代えた以外は感光体応用例1と同様にして、感光体を作製した。

[0074]

感光体応用例 5

感光体応用例1で使用した単層型感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記式(I-3)で示される化合物5部を、電子輸送物質としての前記式(I-243)[合成実施例5]で示される化合物5部に代えた以外は感光体応用例1と同様にして、感光体を作製した。

[0075]

感光体応用例 6

感光体応用例1で使用した単層型感光層分散液の組成のうち、電子輸送物質としての前記式(I-3)で示される化合物5部を、電子輸送物質としての前記式(I-403)[合成実施例6]で示される化合物5部に代えた以外は感光体応用例1と同様にして、感光体を作製した。

[0076]

感光体応用例1~6の評価

電気特性評価として、板状感光体を用いて、(株) 川口電機製作所製 静電複写紙試験 装置EPA-8100にて評価を行った。

温度 24 \mathbb{C} 、湿度 50 %の環境下で、暗所にて表面電位が約+700 \mathbb{V} になるように帯電させ、5 秒後の表面電位の保持率 \mathbb{V}_{k5} を、次式より求めた。

保持率 V_{k5} (%) = (V_5/V_0) × 100

Vo:帯電直後の表面電位

V₅:5秒後の表面電位 【0077】

次に、表面電位を+600 V にして、ハロゲンランプの光をフィルターにて 780 n m に分光した 1.0 μ W / c m^2 の単色光を 5 秒間露光して、表面電位が半分(+300 V)になるまでに要する露光量を感度 $E_{1/2}$ (μ J / c m^2) として求め、露光後 5 秒後の表面電位を残留電位 V_r (V) として求めた。

これらの評価結果を下記の表1中に示す。

[0078]

【表 1】

	保持率Vk5	感度E _{1/2}	残留電位Vr
	(%)	$(\mu J/cm^2)$	(V)
感光体応用例1	84.7	0.22	34
感光体応用例2	79.8	0.32	45
感光体応用例3	85.5	0.20	29
感光体応用例4	84.3	0.19	26
感光体応用例5	82.3	0.29	39
感光体応用例6	84.6	0.23	36

[0079]

また、実際の印字による耐久性の評価として、ドラム状感光体をプラザー工業(株)製レーザープリンターHL-1850に装着し、温度25℃、湿度48%の環境下で、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷した。続いて、印字率約5%の画像を5千枚印刷し、その後再び、黒ベタ画像、白ベタ画像、ハーフトーン画像を印刷して、5千枚印字後の画像の評価を行った。

[0800]

結果として、感光体応用例1~6の感光体においては、初期画像および5千枚後の画像の双方において、良好な画像が得られた。

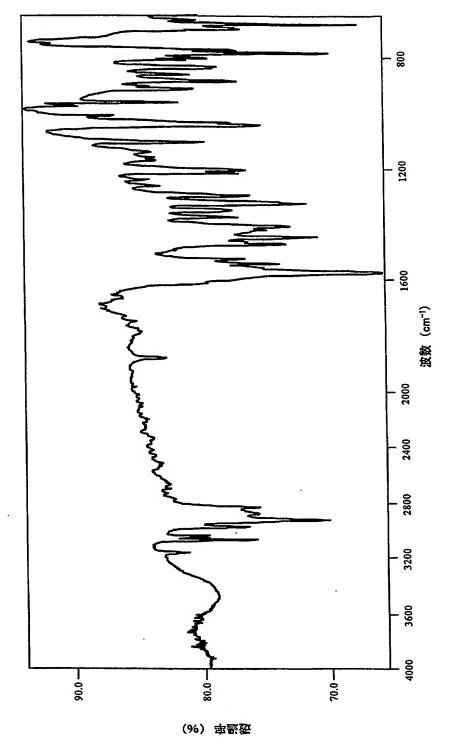
【図面の簡単な説明】

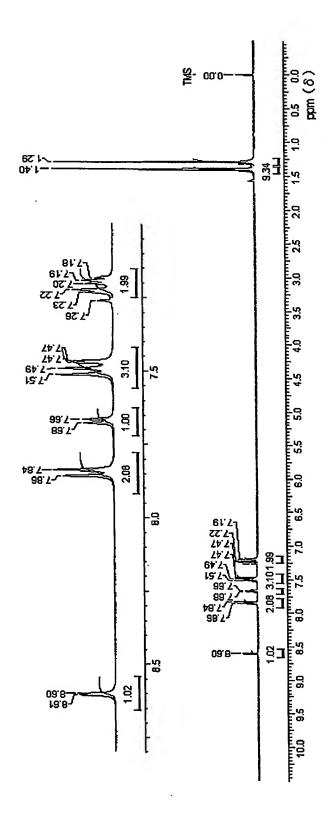
[0081]

- ページ: 43/E
- 【図1】構造式(I-3)で示される化合物のIRスペクトルである。
- 【図2】構造式(I-3)で示される化合物の $^1H-NMRスペクトルである。$
- 【図3】構造式(I-83)で示される化合物のIRスペクトルである。
- 【図4】構造式(I-83)で示される化合物の1H-NMRスペクトルである。
- 【図5】構造式(I-163)で示される化合物のIRスペクトルである。
- 【図 6】 構造式 (I-163) で示される化合物の $^{1}H-NMR$ スペクトルである。
- 【図7】構造式(I-217)で示される化合物のIRスペクトルである。
- 【図8】構造式(I-217)で示される化合物の $^1H-NMRスペクトルである。$
- 【図9】構造式(I-243)で示される化合物のIRスペクトルである。
- 【図10】構造式(I-243)で示される化合物の ^1H-NMR スペクトルである
- 【図11】構造式(I-403)で示される化合物のIRスペクトルである。
- 【図12】構造式 (I-403) で示される化合物の $^{1}H-NMR$ スペクトルである

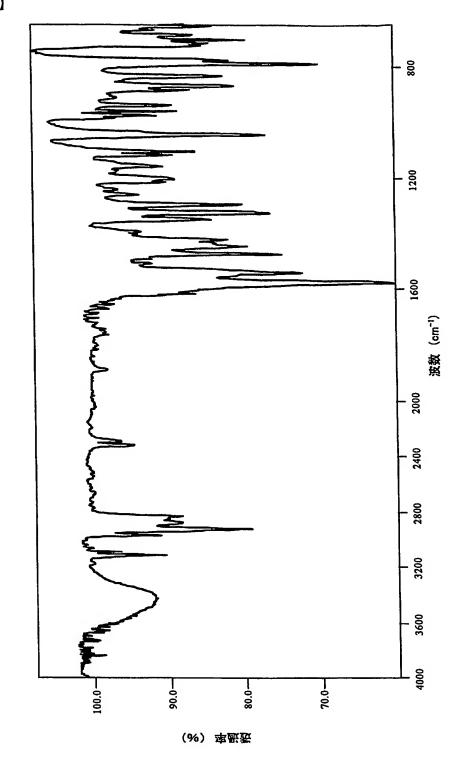
0

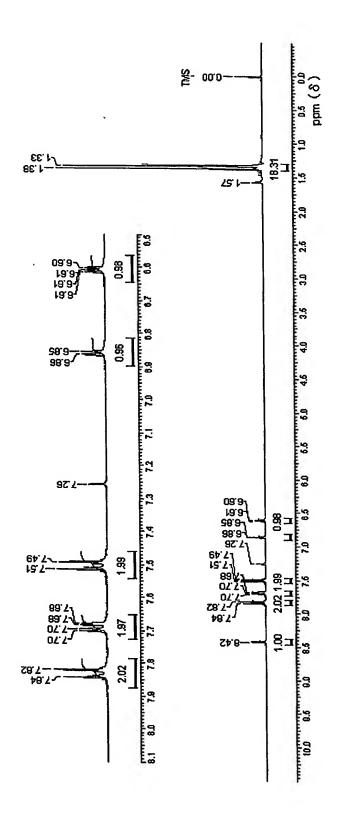
【書類名】図面 【図1】



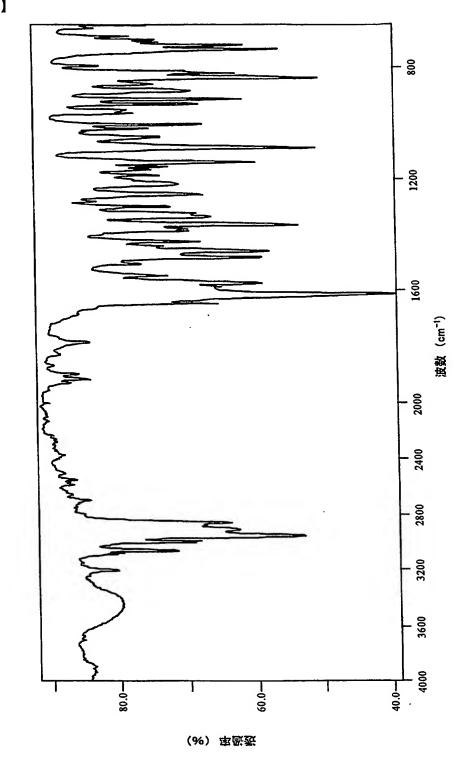


【図3】



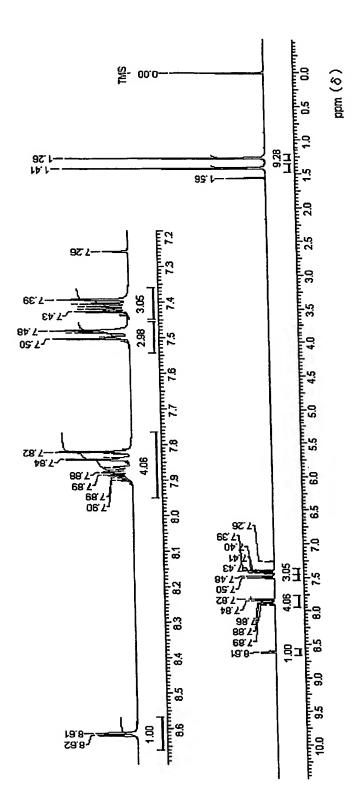




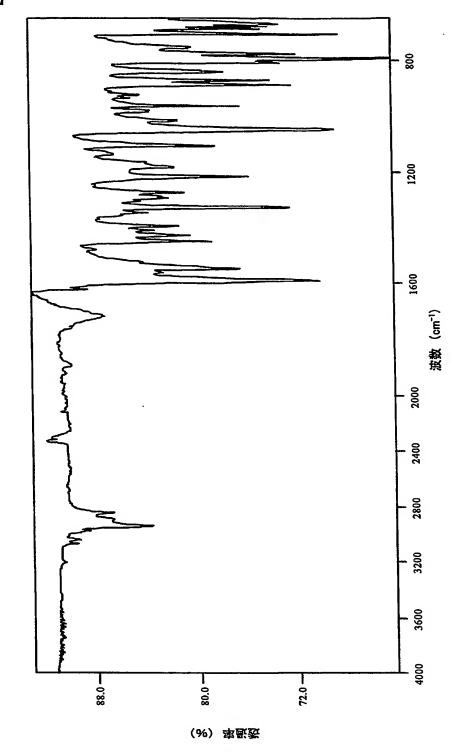




【図6】

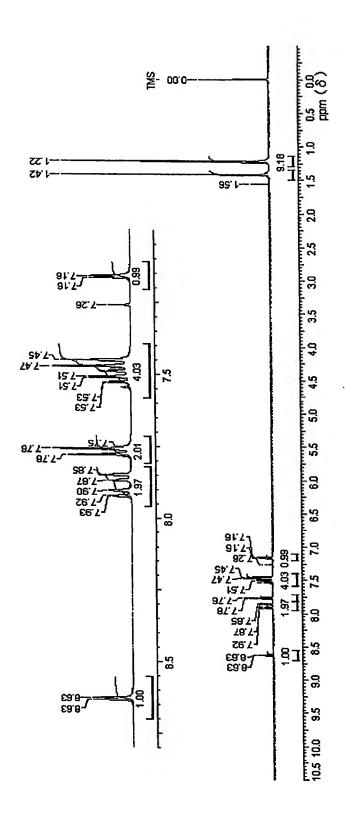


【図7】



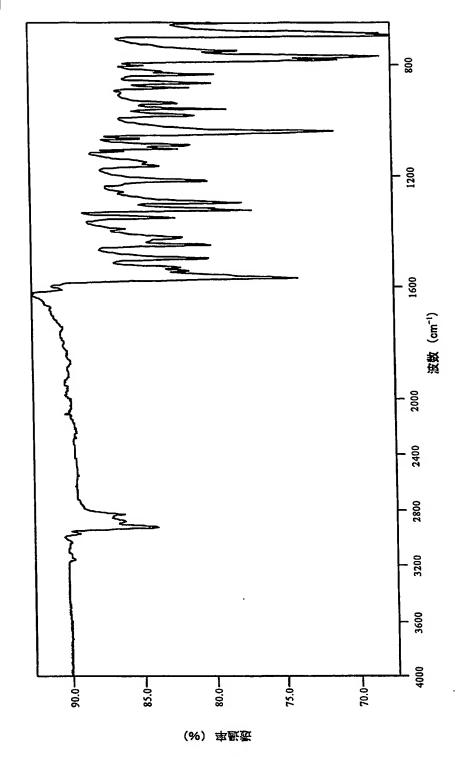


【図8】



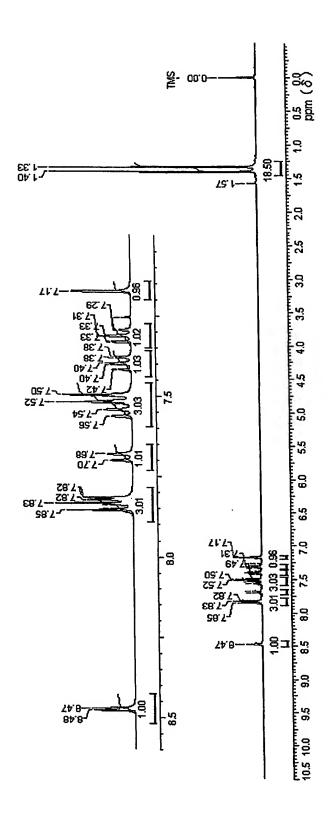


【図9】

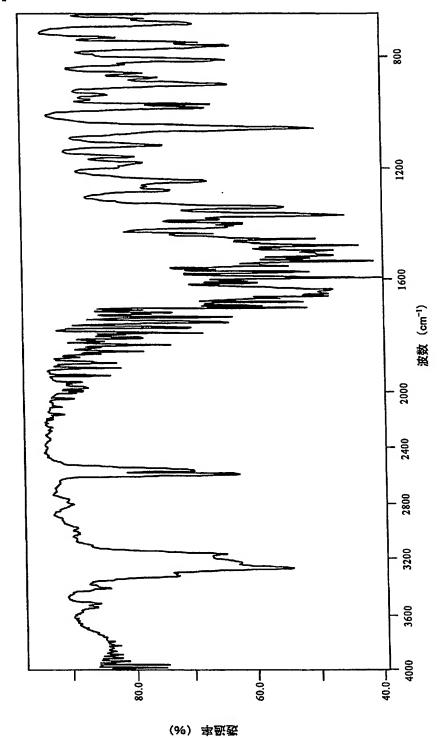




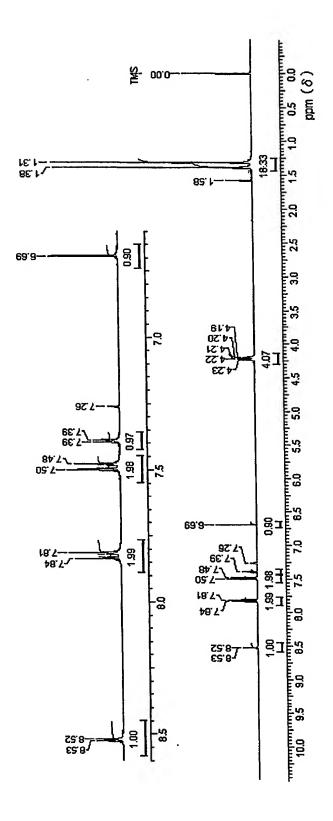
【図10】













【要約】

【課題】 電子写真用感光体や有機EL用途に有用な電子輸送機能に優れた化合物を提供 する。

【解決手段】 下記一般式(I)、

$$\begin{array}{c}
R^{1} \quad R^{3} \\
O \longrightarrow X \\
R^{2} \quad R^{4} \longrightarrow X \\
(R^{6})_{n}
\end{array}$$
(I)

(式中、R1~R4は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい アリール基、置換基を有してもよい複素環基を表し、R⁵は置換基を有してもよいアリー ル基、置換基を有してもよい複素環基を表し、R⁶はハロゲン原子、置換基を有してもよ いアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、 置換基を有してもよい複素環基を表し、Xは、硫黄原子または酸素原子を表し、nは0~ 3の整数を表し、nが2または3の場合には、 R^6 は同一であっても異なっていてもよく 、互いに結合して環または縮合環を形成していてもよく、置換基はハロゲン原子、アルキ ル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、アリール基、複素環基を表す) で表される構造を有するキノン系化合物である。

なし 【選択図】



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2004-167719

受付番号 50400944708

書類名 特許願

担当官 第二担当上席 0091

作成日 平成16年 6月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 6月 4日



特願2004-167719

出願人履歴情報

識別番号

[399045008]

1. 変更年月日

1999年 7月19日

[変更理由]

新規登録

住所

長野県松本市筑摩四丁目18番1号

氏 名

富士電機画像デバイス株式会社